

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : **02-026661**  
(43)Date of publication of application : **29.01.1990**

(51)Int.Cl. B05B 9/04  
B32B 15/08  
B65D 83/38  
C23C 30/00

(21)Application number : 63-174238 (71)Applicant : OSAKA AEROSOL IND CORP

(22) Date of filing : 12.07.1988

(71)Applicant : **OSAKA AEROSOL IND CORP  
DAIKIN IND LTD**

(72)Inventor : OGURI KUNIO  
MEKATA SATOSHI  
SHINADA MINORU  
TOMIHASHI NOBUYUKI  
TERADA TSUTOMU  
SENDA AKIRA

**(54) AEROSOL CAN**

(57) Abstract:

**PURPOSE:** To permit the production of an aerosol can resistant to a compound difficultly usable as the aerosol product by using the coating film consisting chiefly of polyvinylidenefluoride as a covering for the inner wall of the aerosol can.

**CONSTITUTION:** In an aerosol can to be filled with aerosol compositions difficultly usable as an aerosol article, a coating film consisting chiefly of polyvinylidenefluoride is used as a covering for the inner wall of a can such as made of iron, tinplate and aluminum. Also, the valve covered with the same coating film is used. The use of such coating film brings about resistance particularly to a polar medium liquid mixture containing the compound and oxidizing agent capable of giving off acid and/or oxygen. Therefore, the aerosol article can be produced even from the compound which has hitherto been difficultly usable to make this process technically feasible.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's

decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑨ 日本国特許庁 (JP) ⑩ 特許出願公開  
 ⑪ 公開特許公報 (A) 平2-26661

⑫ Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	序内整理番号	⑬ 公開 平成2年(1990)1月29日
B 05 B 9/04		6762-4F	
B 32 B 15/08	102 B	7310-4F	
		7214-3E	B 65 D 83/14 A※
			審査請求 未請求 請求項の数 3 (全7頁)

⑭ 営業の名称 エアゾール缶

⑮ 特願 昭63-174238  
 ⑯ 出願 昭63(1988)7月12日

⑰ 発明者 大栗 邦雄	埼玉県春日部市柏塙東4丁目6番12号
⑰ 発明者 目加 多聰	大阪府枚方市三矢町5番18-1007号
⑰ 発明者 品田 慎	京都府京都市伏見区淀本町173番地の12
⑰ 発明者 富橋 信行	大阪府高槻市桜ヶ丘北町20-3
⑰ 出願人 大阪エアゾール工業株式会社	大阪府大阪市西区西本町2丁目5番19号
⑰ 出願人 ダイキン工業株式会社	大阪府大阪市北区中崎西2丁目4番12号 梅田センタービル
⑰ 代理人 弁理士 朝日奈 宗太	外1名

最終頁に続く

月 日 題

本発明は、従来エアゾール製品にすることが困難であったエアゾール組成物を充填することができるエアゾール缶に関する。

【従来の構造および課題】

エアゾール製品に用いるエアゾール缶は、多種の薬品が充填されるため金属缶に耐薬品性を与えるべくその内面に樹脂被覆が施されている。こうした被覆剤としては密着性、防食性、加工性の点からエポキシ樹脂が用いられているが、エポキシ樹脂被覆では防食性に問題があり、そのため医薬品、医薬部外品、整腸剤などをエアゾール組成物としようとするとき処方上の制約が多く、したがって従来は有効性を下げたエアゾール製品しか製造できなかった。

また、腐蝕性の強い酸や酸を発生しうる化合物と酸化剤を含む極性液体混合物に耐えうるエアゾール缶はなく、こうした組成物をエアゾール化することは困難であった。

【課題を解決するための手段】

かかる課題を解決した本発明は、エアゾール

1 営業の名称

エアゾール缶

2 特許請求の範囲

- 1 内面がポリビニリデンフルオライドを主成分とする塗膜で被覆された金属容器からなるエアゾール缶。
- 2 内面がポリビニリデンフルオライドを主成分とする塗膜で被覆されたバルブが備えられてなる請求項1記載のエアゾール缶。
- 3 極性液体に酸および/または酸を発生しうる化合物および酸化剤を溶解させた溶液を含有する塗膜と接着剤とからなるエアゾール組成物が請求項1または2記載のエアゾール缶に充填されてなるエアゾール製品。

3 営業の詳細な説明

【産業上の利用分野】

## 特

缶の内面被覆としてポリビニリデンフルオライド（以下、PVdFという）を主成分とする塗膜を採用することを要旨とするものである。

## 【作用および実施例】

本発明におけるPVdFを主成分とする塗膜（以下、PVdP塗膜という）を形成するための塗膜形成組成物は、PVdP 100部（重量部、以下同様）に対してバインダー樹脂を1～100部、要すれば顔料、充填剤、染料、潤滑剤などの通常の塗料用添加剤を40部まで含むものを溶剤に溶解または分散させたものが好ましい。

PVdFとしてはビニリデンフルオライド(VdF)の単独化合物でも他の単離体との共重合体でもよいが、共重合体とするときは耐薬品性を維持するためにVdFを少なくとも75%（重量%、以下同様）含有させるのが好ましい。共重合可能な单離体としては、たとえばエチレン、ステレン、プロピレン、イソブテン、塩化ビニル、塩化ビニリデン、フッ化ビニル、クロロトリフルオロニチレン、テトラフルオロエチレン、トリ

フルオロブレビレン、ヘキシン、ヘキサフルオロインプロピニルプロピオキート、ブタクリル酸、メタクリル酸、メタクリル酸メチル、フルーレート、フルオロアルキル、リシジルメタクリレート、ブチルビニルエーテル、エヒドロキシブチルビニルエン酸、ビニルメトキシシラができる。PVdPは公知の方々46-9478号、特公昭48-2681～21214号、特公昭47-38592号などの各公報に記載され、述べできる。

バインダー樹脂としては、耐熱性樹脂が好ましい。塗膜の密着性を向上させる、であり、PVdP 100部に対し、しくは5～10部であり、少

向上せず、多すぎるとPVdPの耐薬品性などの特性が損なわれる。バインダー樹脂の具体例としては、たとえばニオキシ樹脂、フェノール樹脂、アミノ樹脂、アルキッド樹脂、アミドイミド樹脂、ポリバラバン酸、グリシジル基含有共重合体、ヒドロキシル基含有共重合体、カルボキシル基含有共重合体、ポリエーテルスルホン、ポリエーテルエーテルケトン、ポリイミド、ポリスルホン、ポリフェニレンサルファイド、芳香族ポリアミド、シリコーン樹脂、ポリエスチルなどがあげられ、PVdPとの相溶性が乏しい樹脂のはあいはグリシジル基、カルボニル基、イソシアネート基、ホスホノ基、ホスフィニコ基、

ピロリドン、シクロヘキサンブアセテート、イソホロルケトン、ヤーブチロラクセテート、プロピレンカルケトン、カルピトール、ルフタレート、クメチルアルホルムアミド、トリメチアセトンアルコール、ジブメチルカルビトール、テトナカルアセトン、アセトフェルブ、アセトン、セロソルセトニトリル、トリエチルゾニトリル、トリフェニル

## 特開平2-26661(3)

組成物の粘度が1～500cPとなるような量であるのが好ましい。

塗膜の形成法は、所定のエアゾール缶の形状に成形された金属容器の内面に塗膜形成組成物をスプレー法、ロールコーティング法、ナイフコーティング法、カーテンフローコーティング法、ディッピング法などの方法で塗装し、約30～250℃、好ましくは約150～380℃の温度で焼付ける方法があげられる。塗膜の厚さは通常1～50μm、好ましくは5～80μmである。厚すぎると焼付け時の塗膜の剥離、溶立ち、後加工時の塗膜の剥離およびクラック発生の原因となり、薄すぎると防食性が不充分であり、ピンホールが生じる原因となる。

金属容器の材料は通常エアゾール缶に用いられている金属が採用でき、たとえば鉄、ブリキ、アルミニウム、ステンレススチール、チタンプレート（表面処理合板）などが用いられる。

また、エアゾール組成物が接触する他の部品、たとえば前記金属や铝合金、鋁合金製のバルブ

についても同様のPVdP塗膜を形成するのが好ましい。

本発明のエアゾール缶は、従来のエアゾール組成物はもとよりエアゾール組成物に溶剤にくかった酸および／または酸を発生しうる化合物と酸化剤を含む極性媒体混合液に対して特に耐性を示す。酸または酸を発生しうる化合物としては、カルボキシル基含有化合物、エステル基含有化合物、スルホン酸基含有化合物、スルホニル基含有化合物、有機酸塩、硫酸、硫酸塩、如4級アンモニウム塩などがあり、具体例としてはたとえば安息香酸、クエン酸、クエン酸カリウム、クエン酸リチウム、酢酸カリウム、酢酸ナトリウム、サリチル酸、サリチル酸ナトリウム、サリチル酸メチル、サリチル酸グリコール、硝石酸、硝石酸カリウム、硝石酸ナトリウム、乳酸、韓酸キニーネ、硫酸シンコニン、硫酸ストリキニーネ、硫酸モルヒネ、酢酸モルヒネ、硝石酸キニーネ、タシニン酸、塩酸モルヒネ、ホウ酸、ラウリル硫酸トリエタノールアミ

ン、塩化ステアリルトリメチルアンモニウム、塩化ベンザルコニウム、塩化ベンゼトニウム、チオグリコール酸、チオグリコール酸ナトリウムなどがあげられるがこれらのものに限定されるものではない。

酸化剤としては過酸化水素水、過塩素酸のナトリウム塩、カリウム塩、カルシウム塩や、次亜塩素酸のナトリウム塩、カリウム塩、カルシウム塩、安定化二酸化塩素、臭素酸のカリウム塩、ナトリウム塩、過ホウ酸のナトリウム塩、カリウム塩などがあげられる。

これらを溶解または分散させる極性媒体としては水素結合力の大きい媒体であり、水のほか、メチルアルコール、エチルアルコール、プロピルアルコール、イソアプロピルアルコールなどのアルコール類、アセトン、メチルエチルケトンなどのケトン類、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコールなどのグリコール類、ジグライム、テトラグライム、プロピレングリコールモノメチルエーテル、ジ

エチレングリコールモノメチルエーテルなどのエーテル類などの単独あるいは混合物があげられる。また、非極性媒体であるニトロメタン、トルエン、シクロヘキサン、ケロシン、イソパラフィンなどの炭化水素類あるいは1,1,1-トリクロロエタン、塩化メチレン、四塩化炭素、ジクロロベンゼンなどのハロゲン化炭化水素類などは、極性媒体と混合して用いることができる。

本発明はこれらの酸および／または酸を発生しうる化合物と少なくとも1種の酸化剤を極性媒体に溶解または分散させた極性媒体混合物を噴液とし、これを噴射剤と共に前記PVdP塗膜を内面に有するエアゾール缶に充填したエアゾール製品にも関する。

噴射剤としては分子中に少なくとも1個以上の水素原子を有するものが好ましく、具体例としてはメチルクロライド、ジクロロセノフルオロメタン（フロン21）、モノクロロジフルオロメタン（フロン22）、ジクロロトリフルオロエタン（フロン123）、モノクロロテトラフルオロ

## 特開2

相成物の粘度が1～500cPとなるような量であるのが好ましい。

塗膜の形成法は、所定のエアゾール缶の形状に成形された金属容器の内面に塗膜形成組成物をスプレー法、ロールコーティング法、ナイフコーティング法、カーテンフローコーティング法、ディッピング法などの方法で塗装し、約80～250℃、好ましくは約150～330℃の温度で焼付ける方法があげられる。塗膜の厚さは通常1～50μm、好ましくは5～30μmである。厚すぎると焼付け時の塗膜の剥離、溶立ち、後加工時の塗膜の剥離およびクラック発生の原因となり、薄すぎると防食性が不充分であり、ピンホールが生じる原因となる。

金属容器の材料は通常エアゾール缶に用いられている金属が採用でき、たとえば鉄、ブリキ、アルミニウム、ステンレススチール、チタンプレート（表面処理合鋼板）などが用いられる。

また、エアゾール組成物が接触する他の部品、たとえば前記金属や鋼合金、銅合金製のバルブ

についても同様のPVDF塗膜を用い。

本発明のエアゾール缶は、筒組成物はもとよりエアゾール缶にくかった酸および／または酸を物と酸化剤を含む極性媒体混合耐性を示す。酸または酸を発生しては、カルボキシル基含有化合物、スルホン酸基含有化合物、有機酸基第4級アンモニウム塩などがありてはたとえば安息香酸、クエンリウム、クエン酸リチウム、酒酸ナトリウム、サリチル酸、ウツム、サリチル酸メチル、サリル、酒石酸、酒石酸カリウム、ム、乳酸、琥珀酸キニーネ、琥珀酸ストリキニーネ、硫酸モルヒネ、酒石酸キニーネ、タンニンキ、ホウ酸、ラウリル硫酸トリ

ン、塩化ステアリルトリメチルアンモニウム、塩化ベンゼルコニウム、塩化ベンゼトニウム、テオグリコール酸、テオグリコール酸ナトリウムなどがあげられるがこれらの多くに限定されるものではない。

酸化剤としては過酸化水素水、過塩素酸のナトリウム塩、カリウム塩、カルシウム塩や、次亜塩素酸のナトリウム塩、カリウム塩、カルシウム塩、安定化二酸化塩素、臭素酸のカリウム塩、ナトリウム塩、過ホウ酸のナトリウム塩、カリウム塩などがあげられる。

これらを溶解または分散させる極性媒体としては水素結合力の大きい媒体であり、水のほか、

エチレングリコールモノメチノエーテル類などの車種あるいはトルエン、シクロヘキサン、タラフィンなどの成化水素剤、クロルエタン、塩化メチレン、クロルベンケンなどのハログンは、極性媒体と混合して用い。

本発明はこれらの酸および、しうる化合物と少なくとも1種媒体に溶解または分散させたも羅液とし、これを噴射剤と共に内面に有するエアゾール缶にう

## 特開

エタン（フロン124）、ジクロロジフルオロエタン（フロン182）、モノクロロジフルオロエタン（フロン142b）、ジフルオロエタン（フロン152）、ジメチルエーテル、プロパン、ブタン、イソブタンなどがあげられる。また、分子中に水素をもたない化合物であるトリクロロモノフルオロメタン（フロン11）、ジクロロジフルオロメタン（フロン12）、トリクロロトリフルオロエタン（フロン118）、ジクロロテトラフルオロエタン（フロン114）なども上記噴射剤と組合して用いることができる。

原液の各成分の割方、原液と噴射剤との配合割合などは用途に応じて適宜選定すればよい。

つぎに本発明を実施例に基づいて説明するが、本発明はかかる実施例のみに限定されるものではない。

## 実施例1

外径50mm、高さ130mmのアルミニウム製のエアソール缶の内面に第1表に示す表面コート処理を施し、つぎに示す側方の消炎鎮痛剤を充填

し、第1表に示す内面コートタルミニウム製のバルブを装着し品を作製した。

（消炎鎮痛剤処方）

サリチル酸メチル  
サリチル酸グリコール  
メントール  
エタノール  
精製水  
ジメチルエーテル  
ブタン

これらの各エアソール製品をおよび塞栓で12カ月間放置してバルブ内表面の状態の変化を結果を第1表に示す。

なお、評価はつぎの基準です  
◎：全く異常なし  
○：コーティング層に若干あり

△：コーティング層にブリスター発生  
×：コーティング層が剥離し、基材に腐食発生

【以下余白】

第1表

実験番号	コーティング層の種類	
	缶内面	バルブ内面
1	PVdF	PVdF
2	PVdF	陽極酸化
3	PVdF	エポキシ樹脂
4	PVdF	マイコフレック
5	エポキシフェノール樹脂	PVdF
6	エポキシフェノール樹脂	陽極酸化
7	エポキシフェノール樹脂	エポキシ樹脂
8	エポキシフェノール樹脂	マイコフレック
9	エポキシユリア樹脂	PVdF

特開

## 実施例 2 ~ 8

第 2 表に示す各エアゾール製剤を第 3 表に示す構造のエアゾール缶にバルブを装着した容器に充填し、実施例 1 と同様にして缶内面およびバルブ内面の状態を調べた。

結果を第 3 表に示す。

〔以下余白〕

第 2 表

エアゾール製剤の組成			
実験番号	混合媒体	組成物	その他の
1.3-ブチレン リコール(3.0) 硫酸水(19.8)	ジメチルエーテル (10.0)	ジフュンヒドリミン (0.1)	硫酸塗色剤(0.8) セタノール(0.10)
エタノール(5.0) プロピレングリ コール(4.0) 硫酸水(69.50)	ジメチルエーテル (1.0) ブロム(1.0) ブタン(5.4)		
プロピレンジ リコーゲル(4.0) 硫酸水(5.0)	ジクロロジフルオ ロイソブチル(0.1) ジクロロチオラ ルオロエタン (0.0)	ジクロロジフルオ ロイソブチル(0.40) スクワラン(0.9) 硫酸ヒドリウム (0.57) 水酸化カルシウム (0.00)	硫酸塗色剤(0.7) セタノール(0.40) スクワラン(0.9) 硫酸ヒドリウム (0.57) 水酸化カルシウム (0.00)
エタノール(6.0) 硫酸水(41.8)	ジクロロドラフ ルロエスタン (50)	トルオブテート (0.4) チアントール(2.0)	トルオブテート (0.4) チアントール(2.0)
硫酸水(0.50) エタノール(6.0) チクロロブタ ルコール(6.0)	ジクロロジフルオ ロメタン(15) ブタン(15)	硫酸塗色剤(0.3) 硫酸ヒドリウム (0.55)	硫酸塗色剤(0.3) 硫酸ヒドリウム (0.55)
エタノール (44.0)	エタノール (44.0)	オコメタン (2.5) リクロロセノフル オロメタン (0.1)	オコメタン (2.5) リクロロセノフル オロメタン (0.1)

特

## 第 3 表

実験番号	試料例	各 器			
		俗 名		バ ル ブ	
		材 質	内面コーティング樹脂	材 質	内面コーティング樹脂
2-1	2	アルミニウム	PVdF	アルミニウム	PVdF
2-2		アルミニウム	エポキシフェノール樹脂	アルミニウム	エポキシ樹脂
2-3		アルミニウム	マイコフレックス	アルミニウム	マイコフレックス
3-1	3	アルミニウム	PVdF	アルミニウム	PVdF
3-2		アルミニウム	エポキシフェノール樹脂	アルミニウム	エポキシ樹脂
4-1	4	ブリキ	PVdF	ブリキ	PVdF
4-2		ブリキ	PVdF	ブリキ	ステンレススチール 204
4-3		ブリキ	エポキシフェノール樹脂	ブリキ	エポキシ樹脂
5-1	5	アルミニウム	PVdF	アルミニウム	PVdF
5-2		アルミニウム	エポキシフェノール樹脂	アルミニウム	エポキシ樹脂
5-3		アルミニウム	マイコフレックス	アルミニウム	マイコフレックス
6-1	6	ブリキ	PVdF	ブリキ	PVdF
6-2		ブリキ	エポキシフェノール樹脂	ブリキ	エポキシフェノール樹脂
7-1	7	アルミニウム	PVdF	アルミニウム	PVdF
7-2		アルミニウム	エポキシフェノール樹脂	アルミニウム	エポキシフェノール樹脂
8-1	8	アルミニウム	PVdF	アルミニウム	PVdF
8-2		アルミニウム	エポキシフェノール樹脂	アルミニウム	エポキシフェノール樹脂
8-3		アルミニウム	マイコフレックス	アルミニウム	マイコフレックス

## 【発明の効果】

本発明によれば、従来エアゾール製品にしにくかった化合物に対しても格段にすぐれた耐用性を示すエアゾール缶を提供することができ、従来にない幅広い有効性をもつエアゾール製品を提供することができる。

特開平

第1頁の続き

④Int. Cl. <sup>5</sup>	識別記号	序内整理番号
B 65 D 83/38	Z	6813-4K
C 23 C 30/00		
②発明者寺田	勉	大阪府高槻市塙原1丁目7-15-203
③発明者千田	彰	大阪府茨木市一津屋2-21-21

## 類別 2.

第2部門(1)

正誤表

(平成2年5

特許公開番号	分類	識別記号	箇所	誤
平2-26681	B05B B32B	9/04 15/08	出願人名称 102 (自次とも)	大阪エアゾール工業株式会社